

C4

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/091507 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10, H01B 1/06 (72) 発明者: 前田 三夫 (MAEDA,Mitsuo) (死亡).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04429 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 7 日 (07.05.2002) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 徹治 (HIRANO,Tetsuji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 木内 政行 (KINOUCHI,Masayuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-137549 2001 年 5 月 8 日 (08.05.2001) JP (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI,Osamu); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 前田 ちづ代 (MAEDA,Chizuyo) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒614-8363 京都府 八幡市 男山吉井 2 3-1 8 Kyoto (JP). 前田 大輔 (MAEDA,Daisuke) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒230-0015 神奈川県 横浜市 鶴見区 寺谷 1 丁目 2 7-9 株式会社寺原製作所 鶴見寮 A の 2 1 1 Kanagawa (JP). 前田 めぐみ (MAEDA,Megumi) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒614-8363 京都府 八幡市 男山吉井 2 3-1 8 Kyoto (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

[続葉有]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE FOR SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池用高分子電解質及び燃料電池

(57) Abstract: A polymer electrolyte for a solid polymer type fuel cell, which comprises an aromatic polyether sulfone block copolymer having a hydrophilic segment containing a sulfonic acid group and a hydrophobic segment containing no sulfonic acid group, wherein the relationship of $0.6 < W2/W1 < 2.0$ is satisfied, where W1 and W2 represent the weight proportions of the hydrophobic segment and the hydrophilic segment, respectively. The polymer electrolyte can be produced at a low cost, has high durability, and also exhibits a proton conductivity which is reduced in the change by temperature or humidity.

(57) 要約:

スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2との比が、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$ の範囲にある芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなる固体高分子型燃料電池用高分子電解質である。本固体高分子型燃料電池用高分子電解質は、安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ないものである。



WO 02/091507 A1



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

固体高分子型燃料電池用高分子電解質及び燃料電池

技術分野

本発明は、プロトン伝導性に対する湿度および温度の影響の小さな、燃料電池用に適した高分子電解質、及び該高分子電解質を用いた高分子電解質膜、並びに該高分子電解質及び高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

背景技術

近年、環境問題への対応として、燃料電池への期待が大きく高まり、特にプロトン伝導性の高分子電解質膜を用いた高分子型燃料電池は、低温で作動することが可能であり、また、小型軽量化の可能性があることから期待されている。

高分子型燃料電池用の高分子電解質としては、例えばナフィオン（Nafion、デュポン社の登録商標。以下同様）に代表される超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、超強酸基含有フッ素系高分子は、フッ素系のポリマーであるため非常に高価であり、また合成時及び廃棄時に環境への配慮が必要となる。

超強酸基含有フッ素系高分子が高価である問題に対し、より安価な非フッ素系ポリマーをベースとした高分子電解質膜についても、既にいくつか提案されている。特に、高分子電解質膜のコスト及び耐久性の点から芳香族ポリエーテルスルホン系のポリマーが知られている。

スルホン化ポリスルホン、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン及び芳香族ポリアリールエーテルスルホン系の高分子電解質の燃料電池への利用としては、ホモポリマーのスルホン化膜、架橋膜、ポリマーブレンド膜、無機酸ブレンド膜などが、Nolte R. et al, J. Membr. Sci., vol.83, 211 (1993)、Nolte R. et al, BHR Group Conf. Ser. Publ., vol.3, 381 (1993)、特表平8-50957

1号公報（対応US 5 7 3 3 6 7 8、EP 6 9 8 3 0 0）、特開平10-21943号公報、特開平11-116679号公報、Kerres J. et al, J. Membr. Sci., vol.139, 211 (1998)、Yen S-P "E" et al, Proc. Power Sources Conf., 38th, 469 (1998)、Walker M. et al, J. Appl. Polym. Sci., vol.74, 67 (1999)、Baradie B. et al, Macromol. Symp., vol.138, 85 (1999)、Kerres J. et al, J. New Mater. ElectroChem. Systems, vol.3, 229 (2000)、Kerres J. A., J. Membr. Sci., vol.185, 3 (2001)、Genova-Dimitrova P. et al, J. Membr. Sci., vol.185, 59 (2001)、Stoler E. J. et al, Proceedings of 36th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., 975 (2001)、Kim Y. S. et al, Polymeric Mater: Sci. Eng., vol.85, 520 (2001)、Wang F. et al, J. Membr. Sci., vol.197, 231 (2002)などに開示されている。

さらに、特開平11-67224号公報などには、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン系高分子電解質膜を用いた膜／電極接合体が開示されている。

特に、特開平11-116679号公報には、還元粘度が0.6～1.5 dL/gである前駆体ポリマーをスルホン化した高分子電解質が開示されている。

また、特開平10-45913号公報（対応US 6 0 8 7 0 3 1）には、イオン交換基当量重量が800～5000 g/molのスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの高分子電解質が開示されている。

また、特開平11-67224号公報には、スルホン化芳香族ポリアリールエーテルスルホンの電解質が開示されている。

また、特開平10-21943公報（対応US 5 9 8 5 4 7 7、EP 9 3 2 2 1 3）には、イオン交換基当量重量が500～2500 g/molのスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の高分子電解質が開示されている。

しかし、これらの公報では、具体的にはランダム共重合体やホモポリマーのブレンド物しか記載されておらず、スルホン酸基を有する親水性セグメントとスルホン酸基を有さない疎水性セグメントからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体については記載されてなく、また、プロトン伝導度の湿度依存性についても言及されていない。

通常、固体高分子型燃料電池は、燃料（通常は水素）を加湿して水分を高分子電解質膜に供給し、高分子電解質膜が吸水した状態で使用される。従って、燃料の加湿状態の変化によって、プロトン伝導性が変化しない高分子電解質膜が好ましいが、すでに提案されているスルホン化ポリスルホン、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン及びスルホン化芳香族ポリアリーールエーテルスルホン系の高分子電解質膜は、供給される燃料中の水分量（湿度）あるいは温度によってそのイオン伝導度が大きく変化するという問題を有していた。

特開平 2 - 2 9 4 3 3 8 号公報にスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を用いた複層イオン交換膜が開示されている。しかし、湿度あるいは温度の変化とプロトン伝導性の関係に関する記載はされていない。

また、特開 2 0 0 1 - 2 7 8 9 7 8 号公報（対応 U S 2 0 0 1 0 0 2 1 7 6 4）には、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロックと非スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロックとからなるブロック共重合体が開示されている。しかし、燃料電池用電解質膜としての適用は記載されておらず、従って、プロトン伝導度の湿度及び温度依存性についても、なんら言及されていない。

また、特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 号公報（対応 U S 2 0 0 1 0 0 4 1 2 7 9、E P 1 1 1 3 5 1 7）には、燃料電池用高分子電解質膜として、スルホン酸基含有ブロックとスルホン酸基を含有していないブロックとからなるブロック共重合体が開示されており、ランダムにスルホン酸基が導入された高分子電解質と比較してイオン伝導度は同等以上で、また、吸水量が少なく抑えられることから、耐水性に優れていることが記載されている。しかし、プロトン伝導度の湿度依存性に関する記載はなく、前述の問題に対する解決策を類推することは困難である。また、特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 号公報には、該公報に記載のブロック共重合体は、共重合体全体に対してスルホン酸基を含有していないブロックが 6 0 重量%以上が好ましく、6 0 重量%より少ない場合は、耐水性が低下すると記載されている。しかし、同じ構造を有する高分子電解質ならば、一般的に、スルホン酸基の導入されたブロックが多い方がプロトン伝導度が高くなり好ましい。さらに、スルホン酸基含有ブロックとして、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルス

ルホンなどが記載されているが、好ましい構造としては記載されておらず、スルホン酸基含有ブロックとして芳香族ポリアリーテルスルホンを用いた場合については記載されていない。具体例の多くは、エポキシ樹脂からなるブロックが用いられており、これらのブロックは主鎖が脂肪族であるため、耐熱性が低下する問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ないスルホン化芳香族ポリアリーテルスルホン系固体高分子型燃料電池用高分子電解質、及び、該高分子電解質を用いた固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜、並びに該高分子電解質及び高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、スルホン酸基の導入された親水性セグメントと導入されていない疎水性セグメントとからなるスルホン化芳香族ポリアリーテルスルホン系ブロック共重合体を用いることによって、プロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ない高分子電解質が得られることを見出し、本発明に到達した。

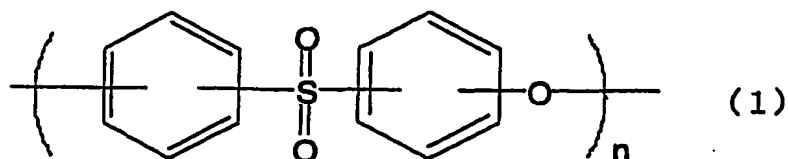
即ち、本発明は、スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 との比が、 $0.6 < W_2 / W_1 < 2.0$ の範囲にある芳香族ポリアリーテルスルホンブロック共重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質を提供するものである。

本発明の高分子電解質においては、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 との比が、 $0.7 < W_2 / W_1 < 2.0$ の範囲にあることが好ましい。

また、本発明の高分子電解質においては、上記のスルホン酸基を含有する親水性セグメントが、水溶性であることが好ましい。

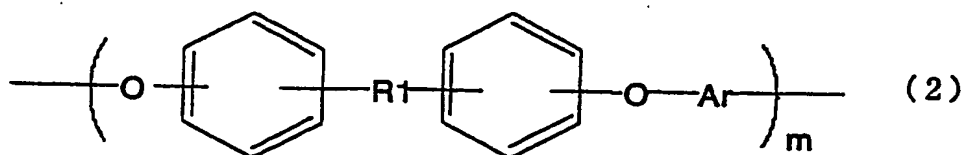
また、本発明の高分子電解質においては、上記の疎水性セグメントが、下記化

学式（１）で示される構造単位からなることが好ましい。



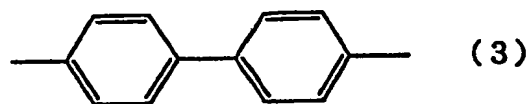
（式中、 n は３～１５００の整数を示す。）

また、本発明の高分子電解質においては、上記の親水性セグメントが、下記化学式（２）で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなることが好ましい。

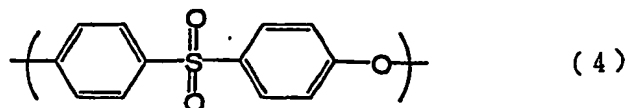


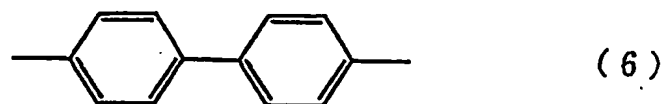
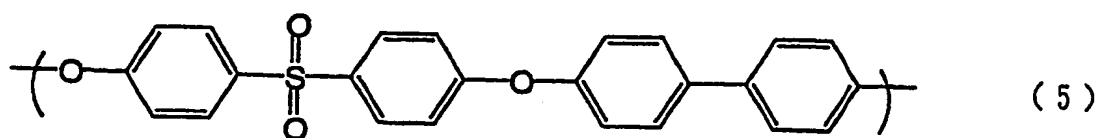
（式中、 $R1$ は $\text{C}(=\text{O})$ 又は $\text{S}(=\text{O})_2$ を示し、 Ar は二価の芳香族残基を示し、 m は３～１５００の整数を示す。）

また、本発明の高分子電解質においては、上記の化学式（２）において、 Ar が下記化学式（３）で示される芳香族ポリアリーテルスルホンであることが好ましい。



また、本発明の高分子電解質においては、上記の疎水性セグメントが、下記化学式（４）で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリエーテルスルホンブロックからなり、上記の親水性セグメントが、下記化学式（５）で示され且つ下記化学式（６）で示される部分がスルホン化されている繰り返し単位を有するスルホン化芳香族アリーテルスルホンブロックからなる、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体であることが好ましい。





また、本発明の高分子電解質においては、イオン交換容量が0.8～2.5 mol/gであることが好ましい。

また、本発明は、上記の本発明の高分子電解質を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜を提供するものである。

本発明の高分子電解質膜においては、透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるミクロ相分離構造を有することが好ましい。

また、本発明の高分子電解質膜においては、隣り合うドメインの重心間の平均距離又は平均ラメラ間距離が5～900 nmであるミクロ相分離構造が観察されることが好ましい。

また、本発明の高分子電解質膜においては、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 C_{90} と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 C_{40} との関係が、 $\text{Log}(C_{40})/\text{Log}(C_{90}) \leq 2.2$ であることが好ましい。

また、本発明の高分子電解質膜においては、相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度 C_{t50} と90℃の時のプロトン伝導度 C_{t90} との関係が、 $\text{Log}(C_{t50})/\text{Log}(C_{t90}) \leq 1.35$ であることが好ましい。

また、本発明は、上記の本発明の高分子電解質及び／又は上記の本発明の高分子電解質膜を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明において、所定の温度、湿度の条件下で複素インピーダンス測定によりプロトン伝導度を測定した膜測定用治具である。

図 2 は、後記実施例 1 で得られた膜の T E M 写真（倍率 9 万倍）である。

図 3 は、後記比較例 1 で得られた膜の T E M 写真（倍率 9 万倍）である。

図 4 は、後記実施例 1 及び 2 並びに後記比較例 1 ～ 3 で得られた膜の 5 0 ℃ における相対湿度とプロトン伝導度の関係を示すグラフである。

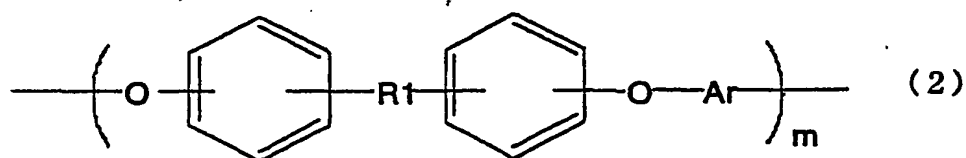
図 5 は、本発明の燃料電池の電池特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の固体高分子型燃料電池用高分子電解質、固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜、及び固体高分子型燃料電池について詳述する。

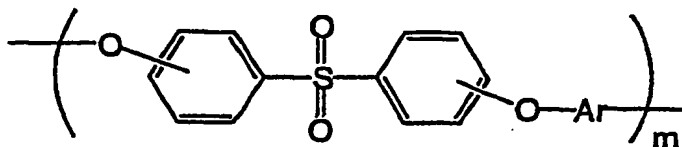
本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホン系ブロック共重合体は、（A）スルホン酸基を含有する親水性セグメントと、（B）スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなるブロック共重合体である。

（A）スルホン酸基を含有する親水性セグメントは、下記化学式（2）で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなることが好ましい。

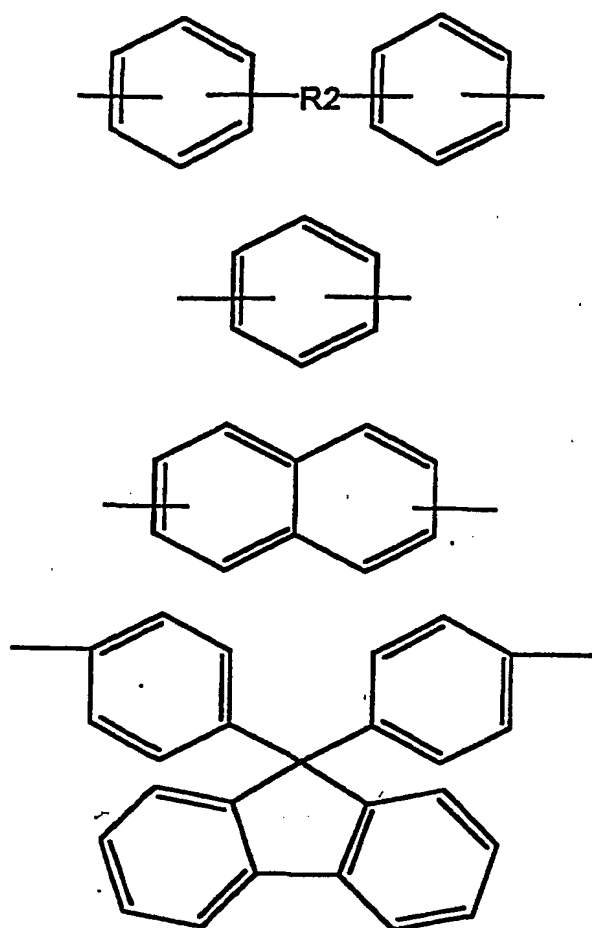


（式中、R 1 は C（=O）又は S（=O）₂ を示し、A r は二価の芳香族残基を示し、m は 3 ～ 1 5 0 0 の整数を示す。）

上記化学式（2）において、R 1 は S（=O）₂ であることが好ましく、m は 5 ～ 5 0 0 の整数であることが好ましい。即ち、上記化学式（2）は、下式であることが好ましい。

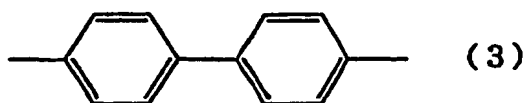


また、上記化学式（2）において、A r で示される二価の芳香族残基としては、下記のもものが挙げられる。

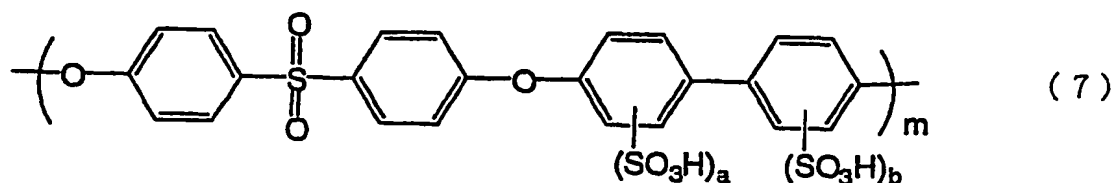


(式中、R₂は単結合又はOを示す。)

これらの中でも、R₂が単結合である下記化学式(3)で示されるものが好ましい。

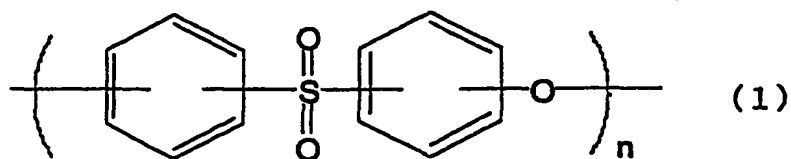


スルホン酸基は、Arに導入されていることが好ましい。具体的な(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントの構造単位として、下記化学式(7)が特に好ましい。



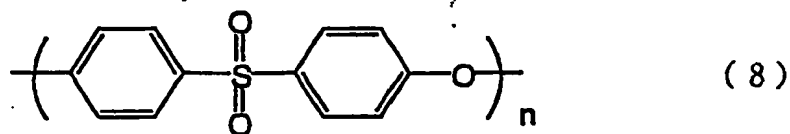
(式中、a 及び b は独立に 0 又は 1 であり、両方が 0 となることはなく、m は 3 ～ 1500 の整数を示す。)

また、(B) スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとしては、下記化学式 (1) で示される構造からなることが好ましい。



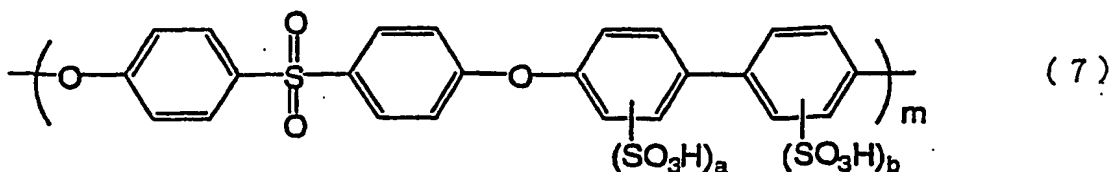
(式中、n は 3 ～ 1500 の整数を示す。)

特に、下記化学式 (8) の構造の芳香族ポリエーテルスルホンであることが好ましい。



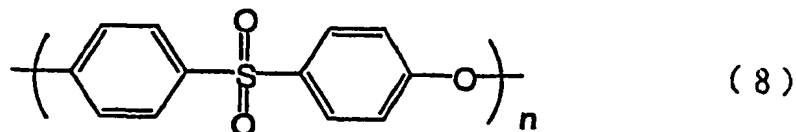
(式中、n は 3 ～ 1500 の整数、好ましくは 5 ～ 500 の整数を示す。)

本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体としては、特に、(A) スルホン酸基を含有する親水性セグメントが、下記化学式 (7) の構造のスルホン化芳香族ポリアリーールエーテルスルホンであり、(B) スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントが、下記化学式 (8) の構造の芳香族ポリエーテルスルホンであるブロック共重合体が好ましい。



(式中、a 及び b は独立に 0 又は 1 であり、両方が 0 となることはなく、m は 3

～1500の整数を示す。)



(式中、nは3～1500の整数、好ましくは5～500の整数を示す。)

本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントと、(B)スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとの割合が、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2との比として、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$ 、好ましくは $0.7 < W2/W1 < 2.0$ 、特に好ましくは $0.7 < W2/W1 < 1.8$ である。但し、重量分率Wは、 $W = (\text{各セグメントの重量}) / (\text{ブロック共重合体の重量})$ という式で定義される。

該重量分率の比が、上記の範囲より小さいと得られる高分子電解質のプロトン伝導度が低くなり、一方、上記の範囲より大きくなるとブロック共重合体が水溶性となり好ましくない。

また、(B)疎水性セグメントの芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体全体〔(A) + (B)〕に対する重量割合は、 $(B) / [(A) + (B)] < 0.63$ 、特に好ましくは $0.33 < (B) / [(A) + (B)] < 0.59$ である。

該重量割合が上記の範囲より小さいとブロック共重合体が水溶性となり好ましくない。一方、上記の範囲より大きいと得られる高分子電解質のプロトン伝導度が低くなり好ましくない。

また、本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体のスルホン酸基は、イオン交換容量として、 $0.8 \sim 2.5 \text{ mmol/g}$ (イオン交換当量重量としては $400 \sim 1250 \text{ g/mol}$)が好ましく、特に $0.9 \sim 2.3 \text{ mmol/g}$ (イオン交換当量重量としては $435 \sim 1110 \text{ g/mol}$)であることが好ましい。

本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合

体の合成方法に特に制限は無く、例えば、

(1) 未スルホン化ブロック共重合体を得たのち、親水性セグメントのみをスルホン化する方法、又は

(2) 疎水性セグメントプレポリマーとスルホン化された親水性セグメントプレポリマーを、各々予め合成し、両者を反応させブロック共重合体とする方法などにより合成することができる。導入されるスルホン基の位置や数については、何ら制限はない。

上記(1)の方法において、未スルホン化ブロック共重合体は、疎水性セグメントプレポリマーと、スルホン化されていない親水性セグメントプレポリマーを反応させて得ることができる。

疎水性セグメントプレポリマーは、芳香族ポリエーテルスルホンを用いることができる。例えば、R. N. Johnson 他, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特公昭46-21458号公報に開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との反応によって合成することができる。

上記の芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-フルオロフェニル)スルホンなどを挙げることができ、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。これらのなかで、好ましくは、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンを挙げることができる。

上記の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどを挙げることができ、中でも、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンが好ましい。

二価フェノールのジアルカリ金属塩は、上記の二価フェノールと、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の化合物との反応によって得ることができる。

二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類の組み合わせは、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンのナトリウムあるいはカリウム金属塩とビス（４－クロロフェニル）スルホン又はビス（４－フルオロフェニル）スルホンとの組み合わせが好ましい。

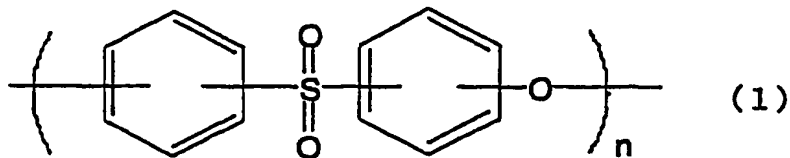
二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類の反応は、溶媒として、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を用いることができる。反応温度は、140℃～320℃が好ましく、反応時間は、0.5時間～100時間が好ましい。

二価フェノール又は芳香族ジハライド類のどちらか一方を過剰に用いることにより、プレポリマーの分子量の調整及びブロック共重合体の合成に利用される末端基を形成することができる。あるいは、二価フェノール又は芳香族ジハライド類を等モル用い、例えば、フェノール、クレゾール、４－フェニルフェノール、３－フェニルフェノールなどの一価フェノールあるいは、４－クロロフェニルスルホン、１－クロロ－４－ニトロベンゼン、１－クロロ－２－ニトロベンゼン、１－クロロ－３－ニトロベンゼン、４－フルオロベンゾフェノン、１－フルオロ－４－ニトロベンゼン、１－フルオロ－２－ニトロベンゼン、１－フルオロ－３－ニトロベンゼンなどの芳香族ハライドのどちらか一方を添加しても良い。

プレポリマーの重合度は、3～1500の範囲であり、より好ましくは5～500の範囲である。重合度が3より小さいとプレポリマーを用いて合成されるブロック共重合体の特性が発現し難くなり、一方、1500を超えると後のブロック共重合体の合成が困難となる。

電子吸引性基と結合している芳香環はスルホン化されにくいので、疎水性セグ

メントのプレポリマーにおいては、C(=O)、S(=O)₂などの電子吸引性基と芳香環が結合していることが好ましい。好ましい疎水性セグメントのプレポリマーは、下記化学式(1)の構造を有するものである。

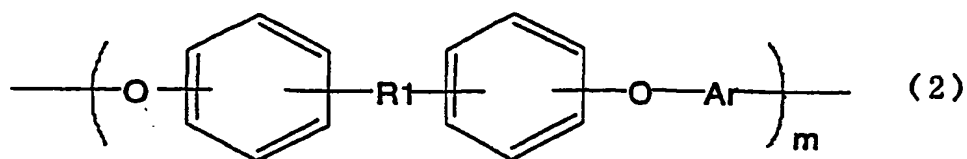


(式中、nは3～1500の整数を示す。)

上記(1)の方法において、親水性セグメントの未スルホン化プレポリマーは、芳香族ジハライドと、芳香環が電子吸引性基と結合していない二価フェノールとから合成されていることが好ましい。芳香環が電子吸引性基と結合していない二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどが挙げることができ、中でもハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。

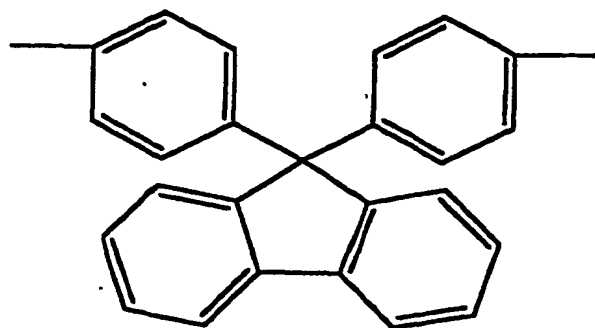
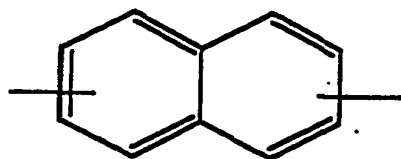
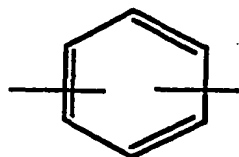
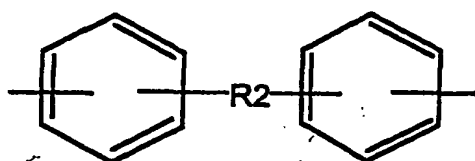
芳香族ジハライドとしては、前述の疎水性セグメントプレポリマーの合成で用いたスルホン基を有する芳香族ジハライド以外に、4,4'-ジフルオロベンゾ

フェノン、2, 4'-ジフルオロベンゾフェノンなどのケトン基を有する芳香族ジハライドを挙げることができる。もっとも好ましい親水性セグメントの未スルホン化プレポリマーは、下記化学式(2)の構造を有するものである。

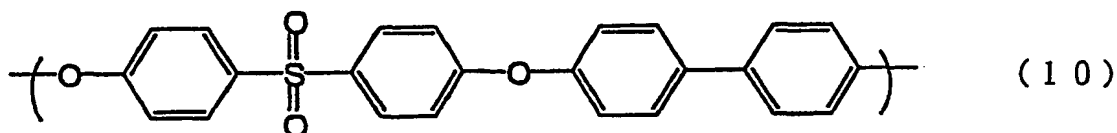
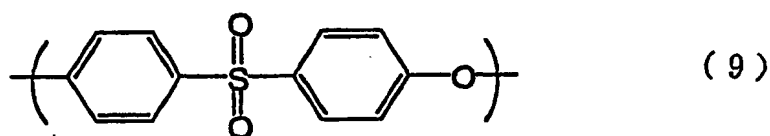


(式中、R1は、C(=O)又はS(=O)₂を示し、Arは二価の芳香族残基を示し、mは3～1500の整数を示す。)

上記化学式(2)中のArで示される二価の芳香族残基は、下式の群から選ばれ、R2は単結合又はOを示す。



上記の疎水性セグメントプレポリマー及び未スルホン化親水性セグメントプレポリマーは、該当する構造を有する市販ポリマーを必要ならば分子量及び末端基を調節して用いてもよい。例えば、下記式(9)の構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンである住友化学工業社製(商標スミカエクスル)、下記式(10)の構造を有する芳香族ポリアリールエーテルスルホンであるSolvay社製(商標レーデルR)などを挙げるができる。



市販ポリマーの分子量及び末端基の調節は、前述の二価フェノールアルカリ金属塩や前述の一価フェノールと、R. N. Johnson 他, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特公昭46-21458号公報に記載の芳香族ポリエーテルスルホン合成と同じ条件でエーテル交換反応させることにより行うことができる。

未スルホン化ブロック共重合体は、上記の疎水性セグメントプレポリマーと、親水性セグメント未スルホン化プレポリマーとを反応させることにより合成される。疎水性セグメントプレポリマーは、ハロゲン末端基又はフェノールアルキル金属塩末端基を有することが好ましい。親水性セグメント未スルホン化プレポリマーは、対応するハロゲン末端基又はフェノールアルカリ金属塩末端基を有することが好ましい。反応は、前述の溶媒を用いて、反応温度140℃～320℃、反応時間0.5時間～100時間の条件で行うことができる。この反応は、例えば、Z. Wu他, Angew. Makromol. Chem., Vol. 173, 163 (1989)、Z. Wang他, Polym. Int., vol. 50, 249 (2001) などに記載されている。

また、両方ともフェノールアルカリ金属塩末端基のセグメントプレポリマーを

、連結剤を用いて、同様な方法で反応しても合成することができる。このような連結剤としては、例えば、前述の芳香族ジハライドを挙げることができる。ビス（２－フルオロフェニル）スルホン、ビス（４－フルオロフェニル）スルホンなどのフッ素の芳香族ジハライドが反応性が高く、好ましい。

上記の得られた未スルホン化ブロック共重合体をスルホン化する方法としては、９０～９８％濃硫酸などのスルホン化剤を用いて、室温で１～１００時間攪拌するなどの条件で行うことができる。

電子吸引性基と芳香環が結合している疎水性セグメントは、スルホン化されにくいため、親水性セグメントのみをスルホン化することができる。

上記の方法は例えば、特開昭６１－３６７８１号公報、特公平１－５４３２３号公報、特公平２－１７５７１号公報などに記載されている。

また、本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、上記の（１）の方法、以外に

（２）疎水性セグメントプレポリマーとスルホン化された親水性セグメントプレポリマーを、各々予め合成し、両者を反応させブロック共重合体とする方法で製造することができる。

この場合、スルホン化された親水性セグメントプレポリマーは、前述の未スルホン化親水性セグメントプレポリマーをスルホン化して得ることができる。

また、親水性セグメントプレポリマーは、電子吸引性基と結合していない芳香環のみならず、結合している芳香環がスルホン化されてよい。

また、例えば、M. Ueda他, J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., Vol. 31, 853 (1993) などに記載のナトリウム５，５’－スルホニルビス（２－クロロベンゼンスルホネート）やF. Wang他, Macromol. Chem. Phys., Vol. 199, 1421 (1998) に記載のナトリウム５，５’－カルボニルビス（２－フルオロベンゼンスルホネート）のようなすでにスルホン化された芳香族ジハライドを用いて合成されたスルホン化親水性セグメントプレポリマーを、例えば、特開２００１－２７８９７８号公報に記載されているように用いることもできる。この場合

、疎水性セグメントプレポリマーは、前述の疎水性セグメントプレポリマーだけでなく、電子吸引基が結合していない芳香環を有するものでもよく、例えば、前述の親水性セグメント未スルホン化プレポリマーも用いることができる。

本発明の高分子電解質膜は、上記芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなる本発明の高分子電解質を用いて製膜されたものである。

本発明の高分子電解質膜は、透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるミクロ相分離構造を形成するものであり、好ましくは、隣り合うドメインの重心間の平均距離又は平均ラメラ間距離が6～900nm、さらに好ましくは10～800nmであるミクロ相分離構造が観察されるものである。

前述のようにして得られた芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を、本発明の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜として製膜する方法に特に制限はなく、例えば、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒に溶解し、支持体上に流延後、極性溶媒を蒸発除去することによって製膜される。この時の膜厚は、5～200μm、好ましくは10～150μmである。5μmより薄いと膜の取扱いが難しく、また、200μmより厚いと燃料電池にしたときの発電効率が低下するため好ましくない。

本発明の高分子電解質膜は、必要ならば、本発明の特性を損なわない限り、スルホン酸基の一部が金属塩となっても良い。また、繊維、多孔膜などで補強することができる。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、白金、シリカゲル、シリカ、ゼオライトなどの無機物、他の高分子をブレンドすることもできる。

本発明の高分子電解質膜は、プロトン伝導度が湿度の影響の小さいことに特徴

がある。即ち、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 C_{90} と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 C_{40} との関係が、好ましくは $\text{Log}(C_{40}) / \text{Log}(C_{90}) \leq 2.2$ である。

このように、プロトン伝導性の湿度依存性が小さく、低湿度でも低下しにくい
ため、燃料電池の起動時など水分供給が不十分でも発電量が低下しにくく、自動車用燃料電池に適用する場合、起動時間が短いなどの効果を有している。

さらに、このことは、水分や湿度の管理が容易である効果も有している。

また、本発明の高分子電解質膜は、相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度 C_{t50} と90℃の時のプロトン伝導度 C_{t90} の関係が、好ましくは、 $\text{Log}(C_{t50}) / \text{Log}(C_{t90}) \leq 1.35$ であり、温度の影響の小さい特徴を有している。

本発明の高分子電解質膜について、プロトン伝導度の湿度依存性が小さくなるのは、上記のマイクロ相分離構造を形成している親水性セグメント相が、低湿度時でも多くの水を含むことから、プロトンの有効な移動「経路」となり、低湿度時のプロトン伝導度の低下が抑えられるためであると推察される。それに対し、ホモポリマーのスルホン化物やランダム共重合体では、湿度が低くなると全体の吸水量が均等に低下するために、また、スルホン化ポリマーと未スルホン化ポリマーのブレンドでは、大きく相分離してプロトンの移動「経路」が十分に形成されないために、ブロック共重合体と比較して、低湿度時のプロトンの移動の抵抗が大きくなり、プロトン伝導度が大きく低下すると考えられる。

本発明の高分子電解質及び／又は高分子電解質膜を用いた燃料電池の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、膜／電極接合体は、白金、白金－ルテニウム合金、白金－すず合金あるいはその微粒子をカーボンなどの担持体上に分散担持させたものを触媒とするガス拡散電極を高分子電解質膜に直接形成する方法、ガス拡散電極と高分子電解質膜をホットプレスする方法、あるいは、接着液により接合する方法などの方法により製造できる。

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例及び比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

1) 芳香族ポリエーテルスルホンの η_{sp}/c (還元粘度) の測定

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5 g/dL の濃度で、ウベローデ粘度計を用い、25℃ の温度で測定し、次式(1)を用いて計算した。

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_s - t_0}{t_0} \frac{1}{c} \quad (1)$$

(ここで、 t_s は溶液の測定時間、 t_0 は溶媒の測定時間、 c は溶液濃度を示す。)

2) プロトン伝導度の測定

恒温恒湿機中で、図1に示すような治具に、膜を挟み、所定の温度、湿度の条件下で、日置電機(株)製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりプロトン伝導度を求めた。

湿度とプロトン伝導度の関係は、50℃における相対湿度40%でのプロトン伝導度 C_{40} と90%でのプロトン伝導度 C_{90} から、 $\text{Log}(C_{40})/\text{Log}(C_{90})$ により算出した。一方、温度とプロトン伝導度の関係は、相対湿度90%における50℃でのプロトン伝導度 C_{t50} と90℃でのプロトン伝導度 C_{t90} から、 $\text{Log}(C_{t50})/\text{Log}(C_{t90})$ により算出した。

3) イオン交換容量の測定

試料を含有量の明確な水酸化ナトリウム水溶液中で16時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を、0.01Nの塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

4) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作成し、日本電子(株)JEM-200CXを用いて、90000倍で観察を行った。

(実施例 1)

ポリマー a (疎水性セグメントプレポリマー) の重合

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた 4 つ口フラスコ中に、ビス (4-フルオロフェニル) スルホン 51.7 g、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン 50 g 及び炭酸カリウム 36 g を仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド 300 mL とトルエン 200 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しポリマー a を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.42 であった。

ブロックポリマー BP-1 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合

ビス (4-フルオロフェニル) スルホン 25.3 g、4, 4'-ビフェノール 18.9 g 及び炭酸カリウム 18 g を仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌してポリマー b 溶液を調整した。別に、ポリマー a 42.6 g を N, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL に添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、ポリマー a 溶液を調整した。ポリマー a 溶液をポリマー b 溶液に添加し、160℃で、1 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しブロックポリマー BP-1 を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.63 であった。

ブロックポリマー BP-1 のスルホン化

ブロックポリマー BP-1、10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、ポリマー BPS-1 を得た。

得られたポリマーのイオン交換容量は、 1.78 mmol/g (562 g/mol) であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 の比、 W_2/W_1 は、 0.98 であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、 0.51 であった。

また、後述の方法で得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。また、TEM写真で黒く観察されるドメインの隣り合うドメイン重心間の平均距離は、 87 nm であった（図2を参照）。

ポリマーBPS-1を20重量%となるようにN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、 60°C で2時間、 140°C で5時間減圧乾燥し、膜厚 $50 \mu\text{m}$ のBPS-1膜を得た。水洗を2回行った後、 50°C で相対湿度を変化させて測定したBPS-1膜のプロトン伝導度を表1に示す。これをグラフで表せば、図4のようになり、実施例1のブロック共重合体は、比較例1のランダム重合体及び比較例2のブレンドポリマーと比較して、低湿度状態でのプロトン伝導度の相対的に高いことがわかる。

相対湿度90%で測定温度を変化させて測定したBPS-1膜のプロトン伝導度を表2に示す。

BPS-1膜を、 100°C 、5時間、熱水中で煮沸後、取り出した直後の吸水膜は、強度を十分保持していた。また、煮沸後、乾燥した膜の重量は、煮沸前の膜とほとんど同じであり、煮沸による膜の重量変化もなかった。

（比較例1）

ランダムコポリマーRP-1の重合

ビス（4-フルオロフェニル）スルホン 51.4 g 、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン 25 g 、4,4'-ビフェノール 18.9 g 及び炭酸カリウム 36 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 300 mL とトルエン 200 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165°C まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入

し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してランダムコポリマーRP-1を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.55であった。

ランダムコポリマーRP-1のスルホン化

ランダムコポリマーRP-1、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーRPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.73mmol/gであり、¹H-NMRから、スルホン化された4,4'-ビフェノールとビス(4-フルオロフェニル)スルホンから得られた単位構造の重量分率は、0.95であった。また、後述の方法で得られた膜のTEM観察で、相分離構造が観察されなかったことからランダム共重合体であることを確認した。

ポリマーRPS-1を実施例1と同様に製膜し、膜厚50 μ mのRPS-1膜を得た。50℃で相対湿度を変化させて測定したのプロトン伝導度を表1に示す。相対湿度90%で測定温度を変化させて測定したRPS-1膜のプロトン伝導度を表2に示す。

(参考例1)

ホモポリマーBの重合

芳香族ジハライドと二価フェノールを等モルとした以外は、実施例1と同様にポリマーbを合成し、溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してポリマーbのホモポリマーBを得た。得られたホモポリマーBの還元粘度 η_{sp}/c は、0.58であった。

ホモポリマーBのスルホン化

このホモポリマーB10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の1N塩酸に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を0.5N塩酸中で2回洗浄し、80℃で減圧乾燥しスルホン化され

たホモポリマーBを得た。このポリマーは、水溶性であった。得られたポリマーのイオン交換容量は、 3.5 mmol/g であった。

(比較例2)

ホモポリマーAの重合とホモポリマーAとBのブレンド膜の製膜

芳香族ジハライドと二価フェノールを等モルとした以外は、実施例1と同様にポリマーaのホモポリマーAを合成した。得られたホモポリマーAの還元粘度 η_{sp}/c は、 0.61 であった。

ホモポリマーA 5 g と参考例1で合成したスルホン化されたホモポリマーB 5 g を 20 重量%となるようにN, N-ジメチルアセトアミドに室温で溶解し、実施例1と同様に製膜し、ホモポリマーAとスルホン化されたホモポリマーBのブレンド物からなる膜厚 $50 \mu\text{m}$ の膜を得た。このとき、ホモポリマーAとスルホン酸基を有するホモポリマーBとの重量分率は 1.0 であり、イオン交換容量は 1.75 mmol/g である。 50°C で相対湿度を変化させて測定したのプロトン伝導度を表1に示す。

(実施例2)

ブロックポリマーBP-2 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体)の重合

ビス(4-クロロフェニル)スルホン 18.2 g 、4, 4'-ビフェノール 12 g 及び炭酸カリウム 11.6 g を仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165°C まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーc溶液を調整した。別に、実施例1で合成したポリマーa 45.5 g をN, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL に添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165°C まで昇温し、ポリマーaの溶液を調整した。ポリマーaの溶液をポリマーc溶液に添加し、 170°C で、2時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、

ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しブロックポリマーBP-2を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.53であった。

ブロックポリマーBP-2のスルホン化

ブロックポリマーBP-2、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBPS-2を得た。

得られたポリマーのイオン交換容量は、1.51mmol/g (662g/mol)であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 の比 W_2/W_1 は、0.75であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.57であった。

また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

ポリマーBPS-2を20重量%となるようにN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、60℃で2時間、140℃で5時間減圧乾燥し、膜厚50 μ mのBPS-2膜を得た。この膜を、1N-NaOH水溶液に、2時間浸漬し、イオン交換水で2回水洗した。さらに、1N-HClに、2時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を3回行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は1.53mmol/gであった。

この処理後の膜のTEM観察でも、相分離構造が見られた。

50℃で相対湿度を変化させて測定したBPS-2膜のプロトン伝導度を表1に示す。これをグラフで表せば、図4のようになる。

表1、表2及び図4から明らかなように、実施例1及び実施例2のブロック共重合体は、比較例1のランダム重合体及び比較例2のブレンドポリマーと比較して、いずれの湿度及び温度条件でもプロトン伝導度は高く、また、湿度が低下してもプロトン伝導度の低下にくい（図4のグラフの傾きが小さい）ことがわかる。

(比較例 3)

ブロックポリマーBP-3 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合

ビス(4-クロロフェニル)スルホン 18.2 g、4,4'-ビフェノール 12 g 及び炭酸カリウム 11.6 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、撹拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃ まで昇温し、その温度で 3 時間撹拌してポリマー e 溶液を調整した。別に、実施例 1 と同様に合成したポリマー a 63.2 g を N,N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL に添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃ まで昇温し、ポリマー a の溶液を調整した。ポリマー a の溶液をポリマー e 溶液に添加し、170℃ で、2 時間撹拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しブロックポリマーBP-3 を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.55 であった。

ブロックポリマーBP-3 のスルホン化

ブロックポリマーBP-3、10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間撹拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、ポリマーBPS-3 を得た。

得られたポリマーのイオン交換容量は、1.21 mmol/g (781 g/mol) であった。H-NMR から、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 の比 W_2/W_1 は、0.52 であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.66 であった。

また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

ポリマーBPS-3 を 20 重量% となるように N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、60℃ で 2 時間、140℃ で 5 時間減圧乾燥し、

膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の B P S - 3 膜を得た。この膜を、 1N-NaOH 水溶液に、2 時間浸漬し、イオン交換水で 2 回水洗した。さらに、 1N-HCl に、2 時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を 3 回行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は 1.22 mmol/g であった。

50°C で相対湿度を変化させて測定した B P S - 3 膜のプロトン伝導度を表 1 に示す。これをグラフで表せば、図 4 のようになり、実施例 1 及び 2 と比較して各湿度でのプロトン伝導度及びその湿度依存性の何れも良くなかった。

(実施例 3)

ブロックポリマー B P - 4 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合

ビス(4-クロロフェニル)スルホン 30.3 g 、4, 4'-ビフェノール 10 g 、ハイドロキノン 5.91 g 及び炭酸カリウム 19.5 g を仕込み、ジメチルスルホキシド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 185°C まで昇温し、その温度で 2 時間攪拌してポリマー f 溶液を調整した。別に、実施例 1 で合成したポリマー a 52 g をジメチルスルホキシド 150 mL に溶解し、ポリマー a の溶液を調整した。ポリマー a の溶液をポリマー f 溶液に添加し、 173°C で、2 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しブロックポリマー B P - 4 を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、 0.66 であった。

ブロックポリマー B P - 4 のスルホン化

ブロックポリマー B P - 4、 10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、 40°C で 16 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、ポリマー B P S - 4 を得た。

得られたポリマーのイオン交換容量は、 1.43 mmol/g (714 g/mol) であった。H-NMR から、疎水性セグメントの重量分率 $W1$ と親水性セ

グメントの重量分率 W_2 の比 W_2/W_1 は、0.95であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.51であった。

また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

ポリマーBPS-4を20重量%となるようにN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、130℃で30分、210℃で30分乾燥し、膜厚50 μ mのBPS-4膜を得た。この膜を、1N-NaOH水溶液に、2時間浸漬し、イオン交換水で2回水洗した。さらに、1N-HClに、2時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を3回行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は1.43mmol/gであった。

50℃で相対湿度を変化させて測定したBPS-4膜のプロトン伝導度は、表1に示すように、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 C_{90} と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 C_{40} との関係が、 $\text{Log}(C_{40})/\text{Log}(C_{90}) = 2.11$ であり、優れた特性を有していた。

(比較例4)

ブロックポリマーBP-5（芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体）の重合

実施例3と同様にしてポリマーfを調整した。別に、実施例1と同様に合成したポリマーa 89gをN,N-ジメチルアセトアミド350mLとトルエン100mLに添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、ポリマーaの溶液を調整した。ポリマーaの溶液をポリマーf溶液に添加し、170℃で、2時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しブロックポリマーBP-5を得た。得られたポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0.61であった。

ブロックポリマーBP-5のスルホン化

ブロックポリマーBP-5、10gを98%硫酸100mLに溶解し、40℃

で16時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBPS-5を得た。

得られたポリマーのイオン交換容量は、 1.04 mmol/g (962 g/mol)であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 の比 W_2/W_1 は、0.57であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.64であった。

また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

ポリマーBPS-5を20重量%となるようにN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、実施例3と同様にして、膜厚 $50 \mu\text{m}$ のBPS-5膜を得た。この膜のイオン交換容量は 1.01 mmol/g であった。

50°C で相対湿度を変化させて測定したBPS-5膜のプロトン伝導度は、表1に示すように、 50°C で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 C_{90} と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 C_{40} との関係が、 $\text{Log}(C_{40})/\text{Log}(C_{90}) = 2.45$ であり、悪いものであった。

(実施例4) 燃料電池の製造

1 mg/cm^2 白金を担持させた米国エレクトロケム社製ガス拡散電極(面積: 25 cm^2)に、ポリマーBPS-1の5重量%N,N-ジメチルアセトアミド溶液をヘラで塗布、乾燥させた後、吸水させたものを、実施例1で得たBPS-1膜を挟み込むように 130°C 、 45 kg/cm^2 にて150秒間ホットプレスし、膜/電極接合体を得た。得られた接合体を、米国エレクトロケム社製シングルセルBFC25-02SPの膜/電極接合体と入れ替えてセットし、米国スクリプナ社製燃料電池評価システム890B-100/50、東陽テクニカ製燃料供給装置890-G1を用いて、1.5気圧、セル温度 60°C 、水素、酸素ガス加湿温度 60°C 、酸素、水素ガス流量 250 mL/min の条件で、発電試験を行った。その結果と、併せて、同じ条件で測定した米国エレクトロケム社製シングルセルBFC25-02SPそのものを

用いた時の電池評価を図5に示す。

〔表1〕

相対湿度とプロトン伝導度の関係(50℃)

相対湿度	プロトン伝導度(S cm ⁻¹)			Log(C ₄₀) / Log(C ₉₀)	W2 / W1
	90%	60%	40%		
実施例1	3.2×10^{-2}	5.3×10^{-3}	9.4×10^{-4}	2.03	0.98
比較例1	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-3}	1.5×10^{-4}	2.25	(ランダム)
比較例2	1.6×10^{-2}	2.9×10^{-3}	2.0×10^{-5}	2.62	(ブレンド)
実施例2	5.1×10^{-2}	8.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}	2.04	0.75
比較例3	8.2×10^{-3}	9.5×10^{-5}	5.7×10^{-6}	2.51	0.52
実施例3	1.2×10^{-2}	8.0×10^{-4}	8.9×10^{-5}	2.11	0.95
比較例4	9.0×10^{-3}	2.3×10^{-4}	9.8×10^{-6}	2.45	0.57

〔表2〕

温度とプロトン伝導度の関係(相対湿度90%)

温度	プロトン伝導度(S cm ⁻¹)			Log(Ct ₅₀) / Log(Ct ₉₀)
	50℃	70℃	90℃	
実施例1	3.2×10^{-2}	4.3×10^{-2}	6.5×10^{-2}	1.26
比較例1	2.0×10^{-2}	3.7×10^{-2}	6.1×10^{-2}	1.40

産業上の利用可能性

本発明の高分子電解質及び該高分子電解質を用いた高分子電解質膜は、安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響が少なく、燃料電池用に適したものである。

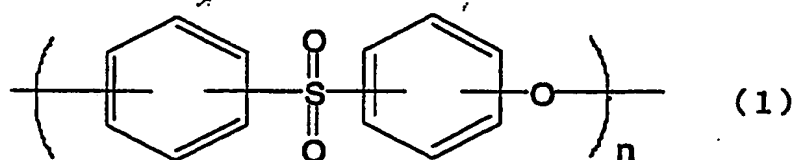
請 求 の 範 囲

1. スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 との比が、 $0.6 < W_2 / W_1 < 2.0$ の範囲にある芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

2. 疎水性セグメントの重量分率 W_1 と親水性セグメントの重量分率 W_2 との比が、 $0.7 < W_2 / W_1 < 2.0$ の範囲にある請求の範囲第1項記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

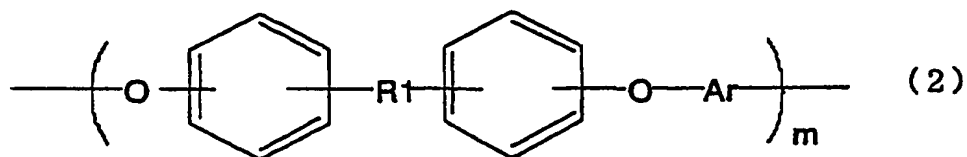
3. スルホン酸基を含有する親水性セグメントが、水溶性である請求の範囲第1項又は第2項記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

4. 疎水性セグメントが、下記化学式(1)で示される構造単位からなる請求の範囲第1～3項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。



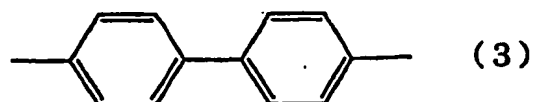
(式中、 n は3～1500の整数を示す。)

5. 親水性セグメントが、下記化学式(2)で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなる請求の範囲第1～4項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

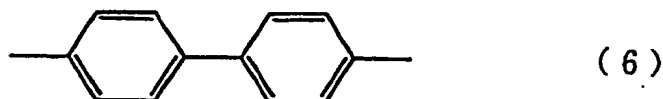
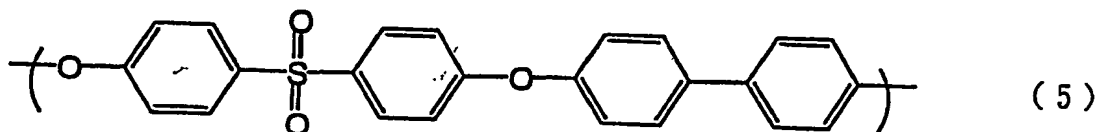
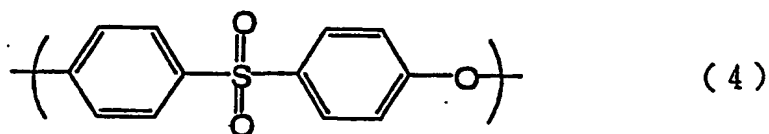


(式中、 R_1 は $\text{C}(=\text{O})$ 又は $\text{S}(=\text{O})_2$ を示し、 Ar は二価の芳香族残基を示し、 m は3～1500の整数を示す。)

6. 化学式(2)において、Arが下記化学式(3)で示されるものである請求の範囲第5項記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。



7. 疎水性セグメントが、下記化学式(4)で示される繰り返し単位を有するブロックからなり、親水性セグメントが、下記化学式(5)で示され且つ下記化学式(6)で示される部分がスルホン化されている繰り返し単位を有するブロックからなる、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体である請求の範囲第1～6項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。



8. イオン交換容量が0.8～2.5 mmol/gである請求の範囲第1～7項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

9. 請求の範囲第1～8項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

10. 透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるミクロ相分離構造を有する請求の範囲第9項記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

11. 隣り合うドメインの重心間の平均距離又は平均ラメラ間距離が5～900 nmであるミクロ相分離構造が観察される請求の範囲第10項記載の固体高分子

子型燃料電池用高分子電解質膜。

12. 50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 C_{90} と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 C_{40} との関係が、 $\text{Log}(C_{40}) / \text{Log}(C_{90}) \leq 2.2$ である請求の範囲第9～11項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

13. 相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度 C_{t50} と90℃の時のプロトン伝導度 C_{t90} との関係が、 $\text{Log}(C_{t50}) / \text{Log}(C_{t90}) \leq 1.35$ である請求の範囲第9～12項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

14. 請求の範囲第1～8項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質及び／又は請求の範囲第9～13項の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

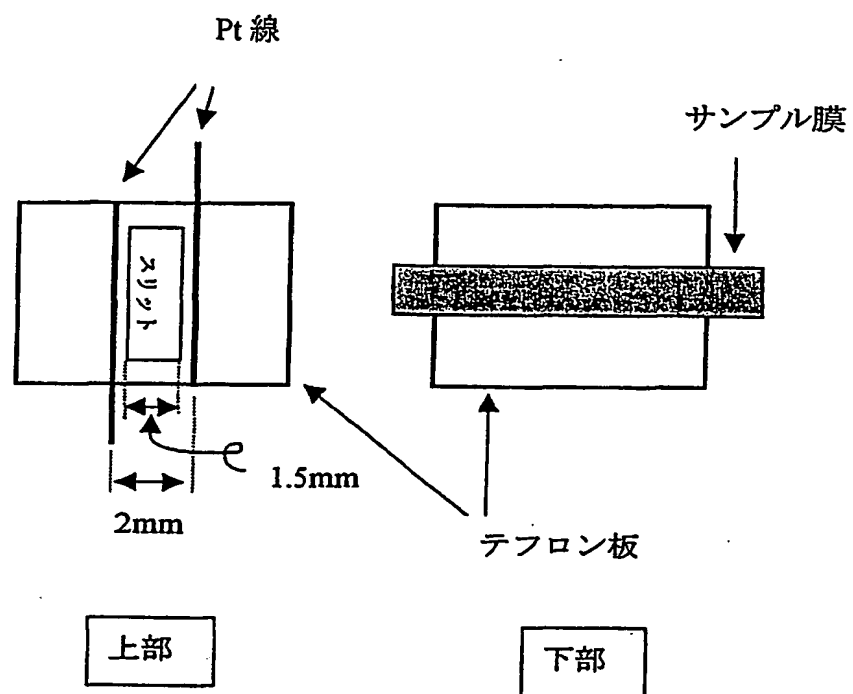
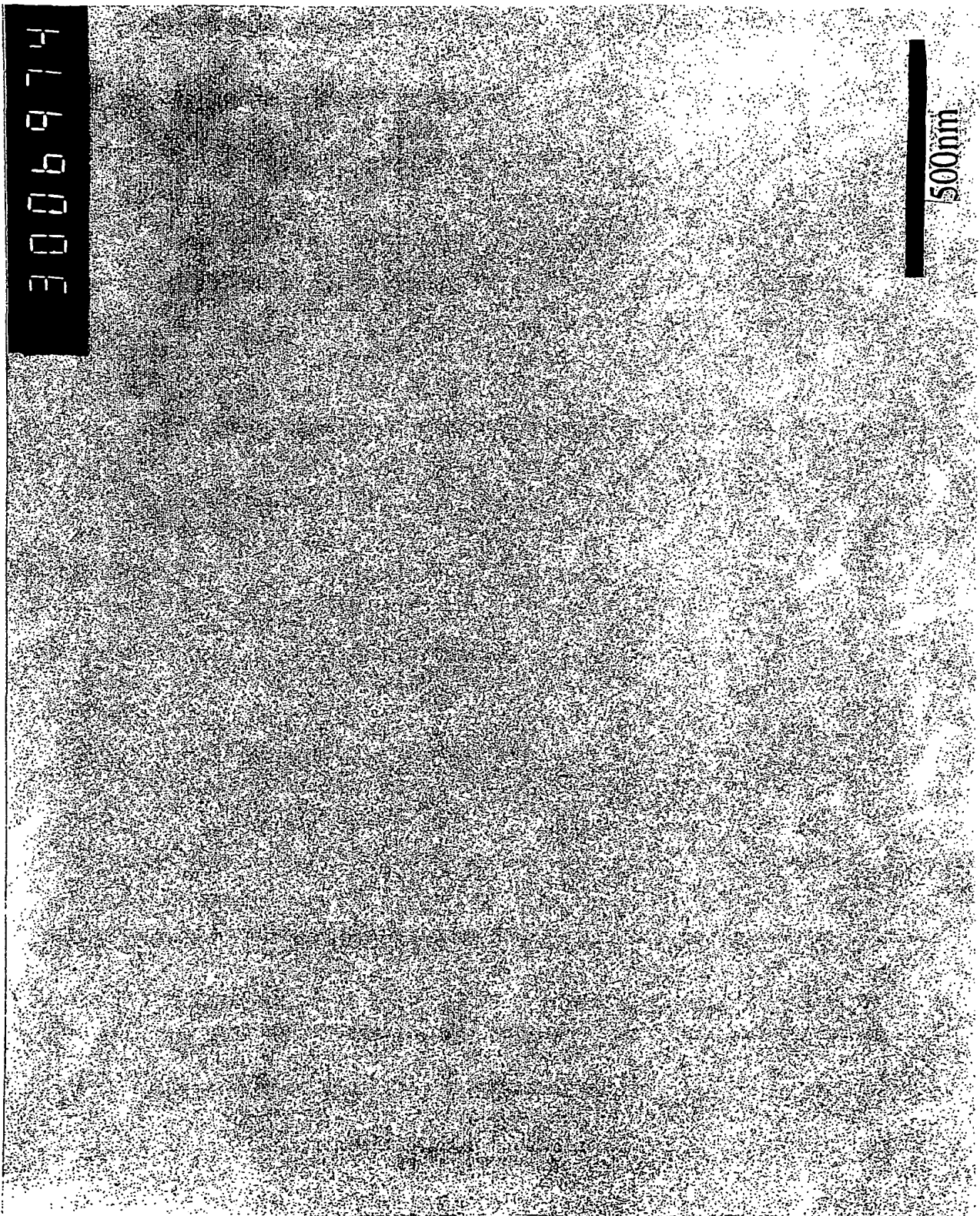


図1 プロトン伝導度測定治具

2



3

3005984

500nm

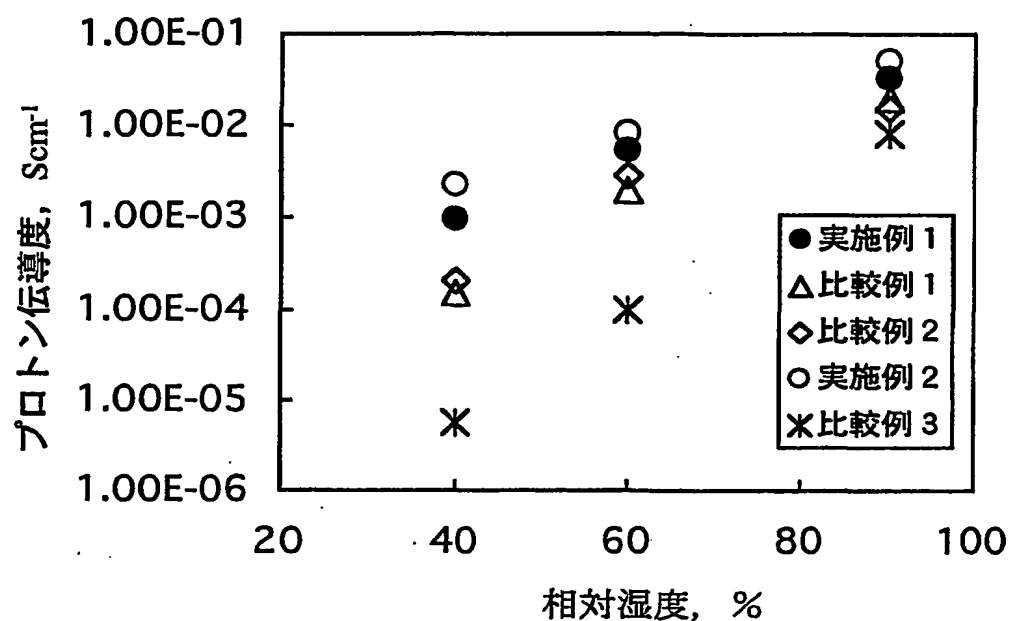


図4 50°Cでのプロトン伝導度と相対湿度との関係

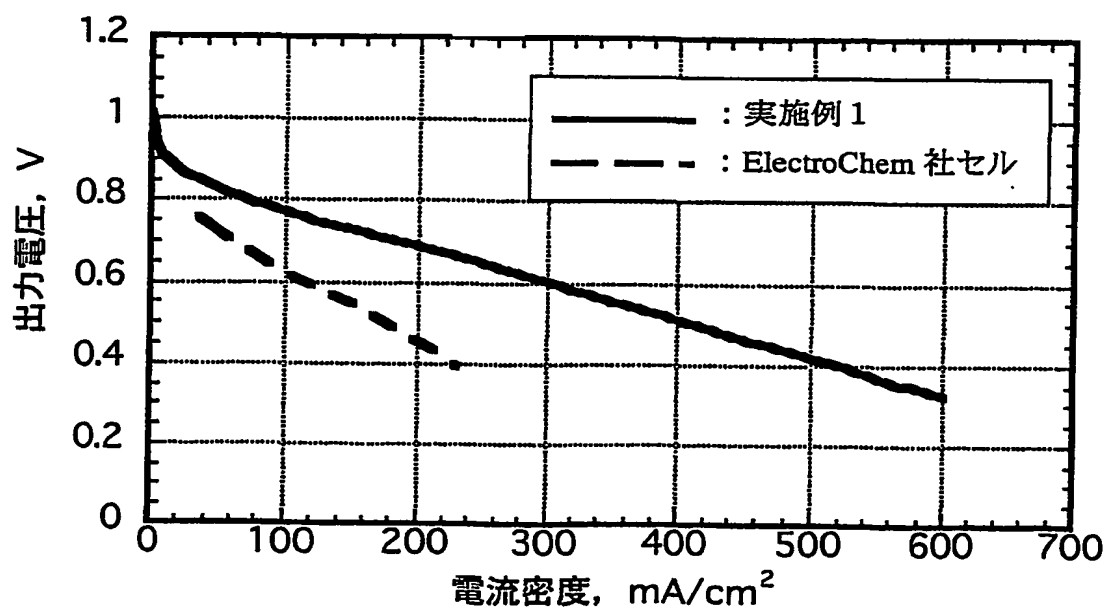


図5 発電特性。
セル温度 60°C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-21943 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1998 (23.01.98), Claims; Par. Nos. [0012] to [0034] (Family: none)	1
X	WO 99/29763 A1 (A Ventis Research & Technologies GmbH & Co. KG), 17 June, 1999 (17.06.99), Full text & US 6355149 B1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2002 (01.08.02)Date of mailing of the international search report
13 August, 2002 (13.08.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04429

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As is described in (extra sheet), where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. Accordingly, the present international application describes 12 inventions classified into 1, 2, 3, 4, 5 to 6, 7, 8, 9, 10 to 11, 12, 13 and 14.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04429

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. A group of inventions according to claims 1 to 14 are linked only in a matter of "a polymer electrolyte for a solid polymer type fuel cell" described in claim 1.

However, the matter is not a special technical feature, since it has been described in prior art documents such as JP 10-21943 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23. 01. 98, and WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG), 17. 06. 99.

Accordingly, there is no special technical feature among a group of inventions according to claims 1 to 14 which links them so as to form a single general inventive concept. Therefore, it is clear that a group of inventions according to claims 1 to 14 does not comply with the requirement of unity of invention.

Then, the number of groups of inventions described in the scope of claims in the present international application which are so linked as to form general inventive groups, that is, the number of inventions is examined in the following.

The scope of claims in the present international application has claim 1 and claims 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 and 14 which are defined by referring to claim 1, and further, claim 6 is defined by referring to claim 5, claims 10, 12 and 13 are defined by referring to claim 9 and claim 11 is defined by referring to claim 10.

Claim 1 and claims 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 and 14 are linked only in a matter described in claim 1. However, the matter is not a special technical feature, since it has been described in prior art documents such as JP 10-21943 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23. 01. 98, and WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG), 17. 06. 99, as mentioned above. Accordingly, all of claim 1 and claims 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 and 14 which are defined by referring to claim 1 are separate inventions from one another.

Further, claim 9 and claims 10, 12 and 13 being defined by referring to claim 9 are linked only in a matter described in claim 9. However, the matter is not a special technical feature, since it has also been described in prior art documents such as JP 10-21943 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23. 01. 98, and WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG), 17. 06. 99, as mentioned above. Accordingly, claim 9 and claims 10, 12 and 13 being defined by referring to claim 9 are all separate inventions from one another.

No other matters which link a plurality of inventions in the application have been found.

Accordingly, the scope of claims in the present international application describes 12 inventions classified into 1, 2, 3, 4, 5 to 6, 7, 8, 9, 10 to 11, 12, 13 and 14.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-21943 A (住友化学工業株式会社) 1998. 01.23 【特許請求の範囲】、【0012】-【0034】 (ファミリーなし)	1
X	WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGI ES GMBH & CO. KG) 1999.06.17 全文 & US 6355149 B1	1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01.08.02	13.08.02	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 2930
日本国特許庁 (ISA/JP)	高木 康晴	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3475
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ) に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3、4、5-6、7、8、9、10-11、12、13、14に区分される12個の発明が記載されていると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-14に記載されている一群の発明は、請求項1に記載されている「固体高分子型燃料電池用高分子電解質」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 10-21943 A (住友化学工業株式会社)、23.01.98、及び、WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG)、17.06.99等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-14に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求の範囲1-14に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

この国際出願の請求の範囲には、一応、請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と5と7と8と9と14が記載され、さらに請求の範囲6は請求の範囲5を引用して記載され、請求の範囲10と12と13は請求の範囲9を引用して記載され、請求の範囲11は請求の範囲10を引用して記載されていると認める。

請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と5と7と8と9と14は、請求の範囲1に記載されている事項でのみ連関しているものの、上述の如く、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 10-21943 A (住友化学工業株式会社)、23.01.98、及び、WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG)、17.06.99等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ず、請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と5と7と8と9と14は、互いにすべて、別発明であると認める。

さらに、請求の範囲9とそれを引用する10と12と13は、請求の範囲9に記載されている事項でのみ連関しているものの、この事項も、先行技術文献、例えば、JP 10-21943 A (住友化学工業株式会社)、23.01.98、及び、WO 99/29763 A1 (A VENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG)、17.06.99等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ず、請求の範囲9とそれを引用する10と12と13は、互いにすべて、別発明であると認める。

また、他に、複数の発明を連関させている事項は見いだし得ない。

よって、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3、4、5-6、7、8、9、10-11、12、13、14に区分される12個の発明が記載されていると認めざるを得ない。